



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04306228 A**

(43) Date of publication of application: 29.10.92

(51) Int. Cl. **C08G 65/20**

(21) Application number: 63071882

(22) Date of filing: 04.04.91

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**(72) Inventor: **YOKOTA SHIGERU  
MORI MISAO  
TAGAWA KUNIO****(54) PRODUCTION OF POLYOXYTETRAMETHYLENE GLYCOL****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce polyoxytetramethylene glycol from tetrahydrofuran using a solid acid catalyst capable of simply carrying out recovery and recycle and readily regenerating as a polymerization catalyst.

**CONSTITUTION:** Production of polyoxytetramethylene glycol comprising polymerizing tetrahydrofuran in the

presence of a solid acid catalyst consisting of a complex metal oxide selected from a group of a metal oxide expressed by the general formula  $M_xO_y$  (X and Y are integer of 1 or 3) and carboxylic acid anhydride. It is made possible to efficiently produce polyoxytetramethylene glycol in high yield by using the solid acid catalyst capable of simply carrying out recovery and recycle and more readily regenerating as the polymerization catalyst.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-306228

(43)公開日 平成4年(1992)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/20	N Q E	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-71882

(22)出願日 平成3年(1991)4月4日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 横田 滋

広島県大竹市玖波4丁目13-5

(72)発明者 森 三佐雄

広島県大竹市玖波6丁目8-5

(72)発明者 田川 邦雄

山口県玖珂郡和木町関ヶ原1-3-1

(54)【発明の名称】 ポリオキシテトラメチレングリコールの製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、回収・リサイクルの簡単で、触媒再生の容易な固体酸触媒を使って、THFよりPTMGを製造する方法を開発することにある。

【構成】一般式： $M_2O_2(X,Y)$ （X、Yは1ないし3の整数）で示される金属酸化物の群から選ばれる複合金属酸化物から成る固体酸触媒とカルボン酸無水物の存在下、テトラヒドロフランを重合させることを特徴とするポリオキシテトラメチレングリコールの製造方法。

【効果】本発明の方法により、回収・リサイクルの簡単で、かつ従来より触媒再生の容易な固体酸触媒を重合触媒として使用することにより、高収率で効率良くポリオキシテトラメチレングリコールを製造することが可能になった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $M_xO_y$  ( $x, y$ は1ないし3の整数)で示される金属酸化物の群から選ばれる複合金属酸化物からなる固体酸触媒とカルボン酸無水物の存在下、テトラヒドロフランを重合させることを特徴とするポリオキシテトラメチレングリコールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はテトラヒドロフラン（以下、THFと略す）を固体酸触媒を重合触媒として用い重合させ、高収率でポリオキシテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略す）を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 PTMGは、スパンデックス、エラストマー、人口皮革等に用いられるポリウレタン、ポリエーテルエステル、ポリエーテル（エステル）アミドの主原料や界面活性剤、圧力流体等に用いられる工業的に有用なポリマーであり、近年ではエラストマー分野を中心にエンジニアリング用素材、医用高分子材料として特に注目を浴びている。

【0003】 PTMGはTHFの重合によって工業的に製造されているが、この重合反応はカチオン重合であり、しかも容易には進行しないためにその重合触媒としては、超強酸として分類される酸強度の大きいプロトン酸やルイス酸が使われ、かつしばしばこれらに共触媒を加えたものが使用されてきている。

【0004】 前者の代表例は、フルオロスルホン酸、発煙硫酸であり、後者の例としては、過塩素酸-無水酢酸、 $BF_3 \cdot H_2O$ -無水酢酸、ナフイオン（弗素化スルホン酸樹脂）-無水酢酸、活性白土-無水酢酸が挙げられ、これらの重合直後の末端基は $-SO_3H$ 基、或いは $-O-C(=O)-CH_3$ 基として停止されており、これに水或いはアルカリ水を加えて過水分解するか、もしくはアルコール分解し、両末端を水酸基とする二段法によっている。

【0005】 これらは、工業的に実施されているが、廃水に対するCOD負荷が大きい、触媒寿命が短い、触媒の再生が困難である等の問題がある。

【0006】 発煙硫酸を触媒として用いる重合方法も知られているが、分子量1000前後に限定される用途には用いられるが、この後処理で水を加えねばならず、触媒のリサイクル利用は極めて困難である（特公昭52-32680等）。

【0007】 また、共触媒等を使用せずにTHFを重合させ、且つ一挙に末端OH基を有するPTMGとする方法として、ヘテロポリ酸触媒や固体超強酸を用いる方法も知られている。しかしながら、前者は高価なヘテロポリ酸触媒を高濃度で使用しているため、触媒回収に神経を払わなくてはならず、さらにはヘテロポリ酸触媒がTHFに僅かに溶解するため、PTMG製品化時に、微量

のヘテロポリ酸触媒をPTMGと分離するために、一段法であるにもかかわらず、プロセスが複雑になっていた（特公昭63-30931）。

【0008】 また、後者も高価な五弗化アンチモンを触媒として用いており、触媒回収に神経を払わなくてはならず、また担持した五弗化アンチモンが脱離してくるため、工業的に実施するのが難しくなっている（特開昭63-35623）。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 これら従来技術は、触媒回収が出来なく、廃水負荷が大きいケースや、触媒回収が可能な場合でも、原料THFに対して触媒が若干溶解するために触媒回収プロセスが複雑になるケース、触媒回収しても触媒再生が非常に困難なケースが多い。

## 【0010】

【発明の目的】 本発明の目的は、回収・リサイクルの簡単で、触媒再生の容易な固体酸触媒を使って、THFよりPTMGを製造する方法を開発することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち、一般式： $M_xO_y$  ( $x, y$ は1ないし3の整数)で示される金属酸化物の群から選ばれる複合金属酸化物からなる固体酸触媒と少なくとも1種のカルボン酸または/及びカルボン酸無水物の存在下、テトラヒドロフランを重合させることを特徴とするポリオキシテトラメチレングリコールの製造方法である。本発明で触媒として使用する複合金属酸化物は、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、三酸化タングステン ( $W_2O_5$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) 等から選ばれる成分を組み合わせた系で、例えば  $Al_2O_3-SiO_2$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-ZrO_2$ 、 $TiO_2-ZrO_2$  等がある。

【0012】 これらの複合金属酸化物は、それぞれの金属のアルコキシド、塩化物、またはオキシ塩化物をアンモニア水で複合金属酸化物として沈殿させ、この沈殿を十分、洗浄、約100℃で乾燥、粉砕（200～500メッシュ）後、300℃ないし600℃、好ましくは450℃ないし500℃で焼成して得られる。

【0013】 金属のモル組成は1：9ないし9：1の範囲であるが、モル組成の調整は用いる金属アルコキシド、塩化物またはオキシ塩化物中の金属組成より決められる。金属アルコキシドとしては、テトラエチルオルトシリケート ( $Si(OC_2H_5)_4$ )、アルミニウムイソプロポキシド ( $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ ) 等、塩化物としては四塩化チタン ( $TiCl_4$ )、塩化亜鉛 ( $ZnCl_2$ ) 等、またオキシ塩化物としてはオキシ塩化ジルコニウム ( $Zr_2O_3Cl \cdot 8H_2O$ ) 等を挙げる事ができる。

【0014】 また、調製した固体酸触媒は重合反応の開

始前に再度400℃ないし600℃、好ましくは450℃ないし500℃で焼成して用いる。

【0015】本発明に使用する固体酸触媒の使用量は目的とする重合条件、PTMGの分子量、併用するカルボン酸無水物によって異なるが、反応粗液における固体酸触媒濃度としては、0.1～50wt%、より好ましくは1～30wt%程度で使用する。

【0016】本発明において使用するカルボン酸無水物としては、好ましくは脂肪族又は芳香族の2～12個特に2～8個の炭素原子を有するポリ-及び/又は特にモノカルボン酸から誘導されるものが用いられる。

【0017】例えば、脂肪族カルボン酸の無水物では、無水酢酸、無水酪酸、無水プロピオン酸、無水バレリアン酸、無水カプロン酸、無水カプリル酸、無水ペラルゴン酸等、芳香族カルボン酸の無水物では、無水フタル酸、無水ナフタリン酸等、脂肪族ポリカルボン酸の無水物では、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられる。これらのカルボン酸無水物の内で、価格及び入手の容易さから考えると、無水酢酸がより好ましい。

【0018】本発明に使用するカルボン酸無水物の使用量は目的とする重合条件、PTMGの分子量、固体酸触媒の使用量によって異なるが、反応粗液におけるカルボン酸無水物濃度としては、0.3～30wt%、より好ましくは1～20wt%程度で使用する。

【0019】重合温度は-20℃～150℃の範囲であるが、より好ましくは0℃～100℃程度でよい。

【0020】重合反応は触媒添加後、1～15時間、通常3～10時間実施される。

【0021】ここで云う重合反応時間とは、バッチ方式においては、反応温度まで温度が上昇した時点から反応が終了して冷却を開始するまでの時間のことを示し、連続方式においては、反応器中での反応粗液の滞留時間のことを示している。

【0022】反応形式は、槽型、塔型等、一般に用いられるものが使用される。バッチ方式、連続方式のいずれの方法で行っても良い。

【0023】具体的には、THFと固体酸触媒を反応器に張り込んで、攪拌下カルボン酸無水物を連続的に反応器に仕込んで、重合させる方法（バッチ方式）、THF、固体酸触媒及びカルボン酸無水物を適当な滞留時間となるように、連続的に反応器へ仕込んで、連続的に固体酸触媒含みの反応粗液を抜き取って行く方法または、固体酸触媒を反応器内に封じ込めておき、THFとカルボン酸無水物を適当な滞留時間となるように、連続的に反応器へ仕込んで、連続的に反応粗液を抜き取って行く方法（連続方式）のいずれかの方法で行われる。

【0024】反応方式の選択は、PTMG製造量、重合熱の除熱量、触媒の性状等を考慮して決定すべきであるが、固体酸触媒を反応器内に封じ込めておく固定床方式が触媒分離工程が省けるのでより好ましい。

【0025】重合反応は通常、設備費等の問題から常圧で行われ、加圧で反応を行っても、ほとんどメリットはないが、高沸点の反応に不活性な溶媒を用いずに、THFの沸点以上で反応を行う場合などは加圧で反応を行っても良い。

【0026】重合反応には、溶媒を用いると重合反応後に溶媒の回収工程が新たに必要となるので、通常溶媒は用いないが、高い重合温度で反応を行いたい時などは高沸点の反応に不活性な溶媒を用いても構わない。

【0027】上記方法によって得られる触媒懸濁重合液から固体酸触媒は濾過または遠心分離で除去され、回収された触媒はそのまま再使用されるか、もし繰り返し再使用して重合活性が低下するようなら、THFで洗浄、乾燥後、空气中400～700℃で焼成して、再使用すると元の活性が回復する。

【0028】従来の技術の中にも固体酸触媒として漂白土を使っているものもあるが、重合活性が低下しても触媒の耐熱温度が低いため、上記のような空气中400～700℃での焼成ができないだけでなく、触媒再生ができない。

【0029】触媒分離後の反応粗液から未反応のTHF、カルボン酸無水物を留去すればポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートが得られるが、最終的にPTMGを製造するには以下に行うのが好ましい。

【0030】アルカリ水を加えることにより末端エステル基を加水分解して、末端を水酸基に変え、適当な有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、n-ブタノール、ジイソプロピルエーテル等の存在下に精製、溶媒回収、脱水を実施しても良いし、アルコールとエステル交換して（米国特許第2499725号及びジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ70巻1842ページ参照）、対応するPTMGに変える。

【0031】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例によって何ら制限されるものではない。

【0032】以下の実施例及び比較例において、数平均分子量MNはJIS K0070-1966に準拠したポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートのエステル価により求めた。

【0033】

【実施例1】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空气中500℃で4時間焼成した日揮化学（株）N633Lシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、40℃攪拌下に、無水酢酸8.28gを約15分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0034】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧

乾燥し、82.0gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1220であった。

【0035】

【実施例2】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633Lシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、20℃攪拌下

に、無水酢酸8.28gを約15分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0036】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、48.3gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1830であった。

【0037】

【実施例3】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633Lシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、60℃攪拌下に、無水酢酸8.28gを約15分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0038】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、50.6gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。

【0039】エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は820であった。

【0040】

【実施例4】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633Lシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、40℃攪拌下に、無水酢酸4.14gを約8分で仕込み、4時間重合

反応を行った。

【0041】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、54.0gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1760であった。

【0042】

【実施例5】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付

きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633Lシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、40℃攪拌下に、無水酢酸16.56gを約30分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0043】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、98.8gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は820であった。

【0044】

【実施例6】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633HNシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、40℃攪拌下に、無水酢酸8.28gを約15分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0045】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、73.1gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1160であった。

【0046】

【実施例7】攪拌装置、還流冷却器及び無水酢酸仕込みポンプを備えた容量300ミリリットルのジャケット付きガラス製フラスコにTHF150gと空気中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)N633HNシリカーアルミナ触媒粉末15.0gを張り込み、40℃攪拌下に、無水酢酸8.28gを約15分で仕込み、4時間重合反応を行った。

【0047】重合反応後、反応粗液を濾過して触媒分離し、濾液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、73.1gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1160であった。

【0048】

【実施例8】反応器出口に冷却器を備えた内径30mm長さ200mmのピストンフロー型ジャケット付反応器に空気中500℃で4時間焼成したシリカーアルミナ(アルミナ70%)触媒打錠品を100ミリリットル充填し、反応温度40℃下に、無水酢酸3.8wt%含有のTHF溶液を20ミリリットル/hの仕込み速度で連続的に反応器に132時間の連続運転を行った。

【0049】反応粗液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、404.3gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。

【0050】エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1020であった。

【0051】

【比較例1】実施例8の反応成績は、反応開始から36時間目のSTY38、 $8 \text{ kg/m}^3 / \text{hr}$ から132時間目のSTY20、 $4 \text{ kg/m}^3 / \text{hr}$ へと触媒活性は徐々に低下している。

【0052】したがって、触媒の使用率を下げるためにも、触媒再生を行って再使用するのが好ましい。そこで、実施例8で使用していた触媒をTHFで洗浄・乾燥後、内径30mm長さ400mmの石英ガラス製反応器に充填し、空気を100ミリリットル/分の速度で流しながら500℃で7時間焼成した。

【0053】焼成した触媒を使用して実施例8と同様の操作を行ったところ、406.2gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。

【0054】エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1060であった。

【0055】比較例1は本発明の触媒活性が低下しても、空気雰囲気下の焼成処理によって、簡単にその活性

が回復することを示している。

【0056】

【実施例9】反応器出口に冷却器を備えた内径30mm長さ200mmのピストンフロー型ジャケット付反応器に空气中500℃で4時間焼成した日揮化学(株)シリカーアルミナ(631L)触媒打錠品を100ミリリットル充填し、反応温度40℃下に、無水酢酸3.8wt%含有のTHF溶液を20ミリリットル/hの仕込み速度で連続的に反応器に130時間の連続運転を行った。

10 【0057】反応粗液から未反応のTHF及び無水酢酸を留去、減圧乾燥し、571.2gのポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートを得た。

【0058】エステル価より求めたポリオキシテトラメチレングリコールジアセテートの数平均分子量は1250であった。

【0059】

【発明の効果】本発明の方法により、回収・リサイクルの簡単で、かつ従来より触媒再生の容易な固体酸触媒を重合触媒として使用することにより、高収率で効率良く  
20 ポリオキシテトラメチレングリコールを製造することが可能になった。(以下余白)